```
1/9/9
DIALOG(R) File 351: Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Lt All rts. reserv.

004175941
WPI Acc No: 1985-002821/198501
XRAM Acc No: C85-001123
```

Non-flammable thermoplastic resin compsn. - polyphosphoric ester(s)

derived from phenol(s) and phosphorus oxychloride Patent Assignee: DAIHACHI CHEM IND CO LTD (DAIH ) Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week
JP 59202240 A 19841116 JP 8378092 A 19830502 198501 B
JP 87025706 B 19870604 198726

Priority Applications (No Type Date): JP 8378092 A 19830502 Patent Details: Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes JP 59202240 A 8

Abstract (Basic): JP 59202240 A

The resin compsns. contain 5-30 wt.% of (1) polyphosphoric esters having acid values of below 15 prepd. by the reaction of (a) phosphorus oxychloride, (b) divalent phenols of formula (I) and (c) monovalent phenols of formula (II) under the conditions that (1) the mixt. of n-polymers (n: an integer of 1-15; the number of the phosphorus atoms contd. in molecule) and polyphosphoric esters and that (I) contains below 40 wt.% of the polyphosphoric acid ester whose n is one. (b) includes e.g. hydroquinone, resorcinol, bisphenol A. (c) includes e.g. phenol, cresol, xylenol. (1) is prepd. by allowing 1 mole of (a) to react with 0.48-0.875 mole of (b), allowing 1.25-2.10 mole of (c) to react with the reaction mixt. Thermoplastic resins include polyphenylene ether resins, polyester resins, polyamide resins, polycarbonate and polyolefin resins.

ADVANTAGE - The compsns. have high non-flammability, low vilatilisation, high heat resistance, bleeding resistance and antistatic properties at high temp.

0/1

Title Terms: NON; FLAMMABLE; THERMOPLASTIC; RESIN; COMPOSITION; POLY; PHOSPHORIC; ESTER; DERIVATIVE; PHENOL; PHOSPHORUS; OXYCHLORIDE

Derwent Class: A17; A28; A60; E11; E14

International Patent Class (Additional): C08K-005/52; C08L-101/00;

C09K-003/28

File Segment: CPI

# (19) 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

# ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—202240

⑤ Int. Cl.³C 08 K 5/52

C 09 K

②特

識別記号 CAE 103 庁内整理番号 6681-4 J 7229-4H 砂公開 昭和59年(1984)11月16日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 8 頁)

# **9**難燃性熱可塑性樹脂組成物

3/28

願 昭58-78092

②出 願 昭58(1983) 5 月 2 日

⑩発 明 者 田中良典

羽曳野市古市2丁目2番13号

⑩発 明 者 木原剛

堺市南野田352の4番地

⑪出 願 人 株式会社大八化学工業所

東大阪市長堂3丁目54番地

砂代 理 人 弁理士 水田一孝

明 細 鸖

1 発明の名称

雞燃性热可塑性樹脂組成物

- 2 特許請求の範囲
  - 1 オキシ塩化解と HOAr10H で表わされる 2 価のフェノール類及び Ar20H で表わされる一価のフェノール類との反応によつて待られるポリ解酸エステルにして該ポリ解酸エステルの n 組体のn(nは1以上の整数で、分子中の解原子の個数を表わす)が1~15の整数の混合物であり、n=1の成分を 40 重量劣以下含有し、かつ酸価が15 以下のポリ燐酸エステルを主成分として 5~30 重量劣合有してなる難燃性熱「塑性樹脂組成物。

ここ C Ar1、 Ar2 は夫々同一又は相処なる芳香族基を示す。

2 ボリ燐酸エステルが庭鎖状と枝わかれ状と の構造式をもつた混合ボリ燐酸エステルである特許請求の範囲第1項記載の雖然性熱可塑 性樹脂組成物。

- 3 2 価のフェノール類がハイドロキノン、レ ソルシノール、ピスフェノール A、ピスフェ ノールド、ピスフェノール S、これらの監ばれた物、又はこれらの臭素化物の群から選ばれたの力をリール、クレゾール、キシレノール、イソプロピルフェノール、ブチルラの臭素化物の群から選ばれた一種以上である特許が 水の範囲第1項又は第2項記板の鍵盤性熱可 塑性樹脂組成物。
- 4 熱可塑性樹脂がポリフエニレンエーテル系 樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーポネート系樹脂又はポリオレフ イン系樹脂である特許請求の範囲第1項又は 第2項記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。
- 3 発明の詳細な説明

本発明は直鎖状及び枝わかれ状構造を持つたボリ燐酸エステルのn 近你(n=1~15)の混合された、酸価が15以下の特殊なボリ燐酸エス

従来難然剤として使用されている有機燐化合物、例えばトリフェニルホスフェート、クレジルシフェニル・スフェート、イソプロピルフェニルジフェニルホスフェート等はあるが、熱可塑性樹脂の耐熱性及び物性の低下、高温条件下における有機嫌化合物の揮発、しみ出し等の欠点があつた。

上記の欠点を解決する方法としてすでに分子 量の大なる有機鱗化合物が熱可塑性樹脂の難燃 剤として注目されている。

これに関しては、例えば特公昭 51-19858 号、

(1)の化合物はアリレンジオールとジアリールホスフオ (チオ)クロリデートを無溶媒或いは有機溶媒中で反応させることにより比較的容易に且つ高収率で待ちれる。

また(2)の化合物は有機溶媒中或いは無溶媒で 所定モル数のアリレンジオールとアルキル又は アリールホスホリルジクロライドとを混合して エステル化を行ない、反応終了後、ジアルキル 又はジアリールホスホリルクロライド或いは ルコール又はフェノールを加えて生成物の両端 をエステル化することによつて比較的容易に且 つ高収率で待ちれるのである。

上記(1) 及び(2) の化合物の製法の特徴は次の 3 点である。

- (j) 難然性元素の解顔としてジアリールホスホロ(チオ)クロリデート、アルキル又はアリールホスホリルジクロライド、ジアルキル又はジアリールホスホリルクロライドを使用している。
- (ii) 反応して得られた生成物が直鎖状の化合物

特公昭 51 - 39271 分、特別昭 49 - 2850 分、特別昭 55 - 118957 分、特別昭 57 - 207641 分、特別昭 57 - 207641 分、特別昭 57 - 207642 分等の発明がある。

これらの発明に代表される化合物は直鎖状の ボリ燐酸エステルでその構造式の代表的なもの として、

(式中、 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同一又は異なる1 価の芳香族 基·R<sup>2</sup>は2 価の芳香族基、 X は酸紫又は硫黄を示す。)

(特公昭51-39271 牙より)

(式中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は一価の芳香族悲又は脂肪族 甚 R<sup>3</sup> は二価の芳香族基、 X は酸素又は硫黄、 n は正 数)

を挙げることができる。

である.

(ii) 末端が完全にエステル化されている。

上記(1) 及び(2) 化合物は難燃性元素の辨源としてジアリールホスホロ(チオ)クロリデート、アルキル又はアリールホスホリルクロライド、ジアルキル又はジアリールホスホリルクロライド等を使用しているが、その製造法、収率の点からして高価であり、経済的に不利である。

一方、経済的に有利な難燃性元素源としてオキン塩化類がある。このオキシ塩化類とハイドロキノンの如き2価フェノール類とを反応させると得られたポリ燐酸エステルは3次元構造となるため樹脂化して不裕不融のものとなり、 実用に供し得ないのである。

本発明者等は熱可塑性樹脂に縁加される雖然剤について、熱硬化性樹脂の雖然剤として既に特公昭 54 — 32818 号公報に記載のあるオキシ塩化燐と HOAr<sub>1</sub>OH で表されるニ価フェノール類及び Ar<sub>2</sub>OH で表わされる 1 価フェノール類との反応によつて得られるポリ燐酸エステルの 9 ち、

該ボリ境ン酸エステルのn 選体のn (nは1以上の整数で、分子中の瓣原子の個数を表わす。)が1~15 の整数の混合物であり、n=1の成分を 40 重量劣以下含有し、かつ酸価が15 以下のボリスを 酸エステルが熱可塑性樹脂に対して有効な難燃剤であることを見出し、本発明を完成するに至つたものである。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は上記ポリメン酸エステルを主成分として 5~30 重進名含有してなるものである。

ここに Ar」、 Ar2は夫々同一又は相異なる芳香 族基である。

更にまた先額の特公昭 54 - 32818 号発明は上記のようにして得られたポリ燐酸エステルの n 近体が有する n + 2 個の全末端が - Ar<sub>1</sub>-OH及び /又は - Ar<sub>2</sub>であることを必須要件としている。

即ち、求端が一 AriOH の場合は熱硬化性樹脂の反応型難燃剤として使用されるが、本発明では 2 価フェノールの残基ー AriOH は不要であり、むしろ同残据は熱可塑性樹脂の着色の原因とな

また1価のフェノール類としてはフェノール、 クレソール、キシレノール、イソプロピルフェ ノール、ブチルフェノール、これらの塩素化物 又はこれらの臭素化物等であり、それらの1種 以上が使用される。

本発明の熱可塑性樹脂としてはポリフエニレンエーテル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミト系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカー ポネート系樹脂、ポリオレフイン系樹脂等である。

ポリフェニレンエーテル樹脂とは、式

(式中、各Aは水紫原子、アルキル基、ハロアルキル基、またはハロアルコキシ基であり、各人の炭紫数は1~4個である。)で示されるフェノール類を酸化カップリングして得られる重介体である。特に好ましいのはポリ(26一ジメチルー1.4一フエニレン)エーテルである。

木苑明のn=1の成分が40 近監%を超過する と耐熱性、高温下での揮発性が悪くなり、本発 明の目的を達成することができない。

また本発明に使用のポリ燐酸エステルの酸価が15を超過すると高温における成形時、樹脂が劣化するし、酸価が1未編の場合は帯電防止性が低下する。

従つて特に帯電防止性を期待しない場合はポリ娯酸エステルの酸価は1未満でも良く、樹脂の鍵盤性付与には差支えない。

本発明における2個のフェノール類としてはハイドロキノン、レソルシノール、ピスフェノール R ピスフェノールス いホン、これらの塩素化物又はこれらの臭素化物等であり、それらの1種以上が使用される。

上記の配合物、グラフト共重合体又は共重合体等に於けるポリフェニレンエーテル樹脂と他の樹脂との組合せの重量比は任意に行なうことが出来る。

またポリエステル系 樹脂とはポルエチレンテレフタレートとその 共軍人体 及びポリプチレンフタレートである。 ポリエチレンテレフタレート

の共重合体とはテレフタール酸やエチレングリコールのほかにイソフタール酸、 1.2 ープロピレングリコール、 1.3 ープチレングリコール等を 20 ~ 30 劣共重合したポリエチレングリコールを主体としたポリエステルである。

ポリアミド樹脂とは、ナイロンー 6、ナイロンー 6、ナイロンー 6、6 である。更にポリスチレン系樹脂とは一般用 (G. P.) ポリスチレンと耐衝 撃性 (HI = high impact) ポリスチレンとである。 HI ポリスチレンは (G. P.) ポリスチレンに合成 ゴム SBR、BR 等を 5 ~ 20 %配合したもので G. P. ポリスチレンのもろさを改良したものである。

次に本発明に使用されるポリ燐酸エステルの 構造式については、 n = 4 の場合次式の 2 化合物が与えられる。 n = 4 、 直鎖の場合、

次に木売明に使用されるポリ燐酸エステルは後記のポリリン酸エステルの製造法、その1~その6に示すように例えばオキシ塩化塩燐1モルに対して2価フエノール類(HOAr,OH)を0.48~0.875モル反応せしめ、ついで1.25~2.10モルの1価フエノール類(Ar,OH)を反応せしめて待られるが、最終目的物のポリ燐酸エステルの酸価は1価フエノール類の仕込み盤によつて調整される。

即ち末端の一部にホスホロクロリデート基

O

( > P C l) を 改し 熱 湯 に よる 加 水 分 解 を 行 な い 所 望 の 解 酸 酸 性 を 持 つ た ポ リ 解 酸 エ ス テ ル が 得 n=4、枝わかれ構造の場合

即ち、オキシ塩化燐を使用した場合、ロ= 4 のボリ燐酸エステルは退鎖状と枝わかれ状との 構造式を持つた混合物である。

同様にn=5以上のポリ燐酸エステルについても直鎖状と枝わかれ状との構造式を持つた混合物を与えるのである。

本発明の特徴の一つは本発明に使用のポリ燐酸エステルの末端の一部が燐酸基

( > POH ) になつていることである。

従来から鱗酸基は樹脂の劣化の原因と考えら

られる.

次に本発明に使用されるポリ燐酸エステルの 製造法の例を示すが勿論本発明はこれらの製造 例のみに限定されるものではない。

更に本発明は必要に応じて本発明に使用のポリ燐酸エステルのほかに他の協加剤例えば酸化防止剤、光安定剤、 顧料、 染料、 可塑剤、 その他の 難燃剤、 補強剤、 充填剤、 増設剤等を添加することができる。

本発明に使用のポリ燐酸エステルの製造法。 その1

撹拌棒、コンデンサー、滴下ロート及び過度 計付フラスコに

を何時に仕込み鎧素気流中 15 0℃ まで加热して 2 時間反応させ、 ついで摘下ロートより クレソー ル 210 ダ (1.94 モル ) を摘下し、 160 ~ 170℃で 4時間反応させた。

反応混合物を熱湯で加水分解した後、触媒及びラエノール類の除去等の精製工程を経て 570 g のボリ燐酸エステルを得た。この製品をポリ燐酸エステル I とする。

ポリ燐酸エステル I の品質: 黄色液体、平均分子量 = 584、 % P = 9.99、酸価 = 3.5、n = 1 のフェノールとクレゾールとの混合ホスフェートの含量は 31.5 %であつた。

### その2

参考例 1 と同様に反応を行なつて、 730 分のポリ燐酸エステルを得た。この製品をポリ燐酸エステル 11 とする。

ポリ燐酸エステル II の品質:黄色液体、平均分子版= 781、% P = 10.9、酸価= 4、 n = 1の

つた。

#### その3

トリフエニルホスフエートの含単は 20.1%であ

前記その1と同様の装置をつけたフラスコ化所 定のオキシ塩化燐とレソルシン及びフェノール 1モルを同時に仕込み150℃まで反応させ、次 いで残部フェノール(6モル)を反応させた。 反応混合物を水洗後、福温真空下でn=1のト リフエニルホスフェートを留去し、515分のボ リ燐酸エステルを得た。この製品をポリ燐酸エステルⅡとする。

## ₹ Ø 4

容男例1と同様に反応を行なつた。 975g のポリ燐酸エステルが得られた。

この製品をポリ燐酸エステル∥とする。

ポリ燐酸エステルドの品質:高粘稠な黄褐色液体。平均分子量= 1016、% Br = 27.8、% P = 5.45、酸価= 5.3。 n = 1 のフェニルイソプロビルフエニルの混合ホスフェートの含量は 31 %であつた。

### その 5

その1と同様の反応を行ない、 6319 のポリ燐酸 エステルを得た。

この製品をポリ燐酸エステルVとする。

ボリ燐酸エステル V の品質: 黄色液体、平均 分子量= 706、% P = 8.4、酸価= 3.8。 n = 1 のフェノール、クレゾールの混合ホスフェー トは 25 %であつた。

## 706

その」と同様化反応を行つて 994g のポリ燐酸 エステルを得た。

この製品をボリ燐酸エステル N とする。 ボリ燐酸エステル N の品質:貨褐色固溶体、 平均分子 H = 1015、 % P = 3.98、 % Br = 44.4 酸価 4.8、n = 1 のフエノールとトリブロモフエ ノールとの混合ホスフェートの含<u>素</u>は 23 %であった。

上記ポリ燐酸エステル I と同Ⅲとの示差熱熱 天秤による加熱波量を測定した結果を第1図に 示した。この場合の温度上昇速度は10℃/分で あつた。

第1図中(1)はポリ燐酸エステル(I)、(2)はトリフエニルホスフェート、(3)はポリ燐酸エステル Eの加熱減量%曲線である。

次に上記ポリ燐酸エステルI~Iを使用した 本発明の熱可塑性樹脂の難燃化の実施例を示す が木発明は実施例のみに限定されるものではな

#### 实施例 1

使用原料

ボリ (2,6ージメチルー1.4フエニレン)エーテル 60 部 ゴム変性 HI ボリスチレン 40 部 トリインデシルホスフアイト 0.5 部 酸 化亜鉛 0.3 部 難燃剤 ボリ燐酸エステル I 12 部

### ※ 部は重量部以下同様

上記使用原料をミキサーで混合し、300℃にセットされた射出成型機にて試験片を成形した。 実施例 2

難燃剤としてポリ燐酸エステル Dを 15 部使用したほかは実施例 1 と同一成分、同一重量部を使用して同様に試験片を成形した。

### 实施例 3

雖然剤としてポリ燐酸エステル田を15部使つたほか突施例1と同一成分、同類一重塩部を使用して同様に試験片を成形した。

#### 比較例 1

第1表にテスト結果を示す。

第1表 ポリフェニレン系樹脂のテスト結果

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
雉燃性	14秒	12秒	13 秒	20秒
热变形晶度	115 ℃	114 °C	113 °C	104 °C
表面の状態	ブリードなし	ブリードなし	フリードなし	ブリードなし
带電防止性	0	0	0	×

# ととに

雑然性:UL-94の試験法に準じた。各々5 個の試験片に接炎した後のフレーミ

ング (flaming) 時間の平均値を示す。

熱変形態度: JISK 6714 に準じた。

装前の状態: 成形品のブリードの有無を観察 する。

帯電防止性:たばこ試験法に準じた。

〇一 带锯防止性良好

△~ 帯電防止性やや良

×一 帯甑防止性良くない。

である。

# 实施例 4

使用原料

ポリエチレンテレタレート(融点 254℃) 100 部 雌燃剤ポリ燐酸エステル I 18 部 安定剤,トリメチルホスフエート 0.3 部

上記使用原料をミキサーで混合し、 幣法により紡糸した。 (紡糸温度: 280 ~ 310℃) 得られた繊維にニードルパンチングを施してフェルト状物を作つた。

# 実施例 5

難燃剤としてポリ燐酸エステル IJ を 18 部使用したほか実施例 4 と同一成分、同一重量部を使用して同様に紡糸した。次に待られた繊維にニードルバンチングを施してフェルト状物を作った。

#### 实施例 6

難燃剤としてポリ燐酸エステルⅡを18部使用したほかは実施例-4と同一成分、同一重量部を使用して同様に紡糸した。

次に得られた機能にニードルパンチングを施 してフエルト状物を作つた。

### 比較例 2

難燃剤としてトリフエニルホスフェートを18 部使用したほか実施例 4 と同一成分、同一重量 部を使用して同様に紡糸した。次に同様フェル ト状物を得た。紡糸時のトリフエニルホスフェ ートの飛散が認められた。

## 比較例 3

難燃剤としてテトラブロモピスフェノール A を 18 部使用したほかは比較例 2 と同様にした。第 2 表に実施例 4 ~ 6 、比較例 2 及び比較例 3 のテスト結果を示す。

962表 ポリエステル繊維のテスト結果

	実施例4	実施例5	実施例 6	上較例 2	比較例3
難燃性	25, 0	2 5. 5	25.5	23.5	25.0
耐候.性	0	0	0	O	×
表面の状態	ブリートなし	ブリードなし	ブリートなし	ブルートもり	ブリートもり
帯電防止性	0	0	0	Δ	Δ

ポリ燐酸エステル▼

20 部

実施例 7 と同様射出成型機にて試験片を成形 した。

# 比較例 4

使用原料

ナイロン6粉末

100 部

トリフエニルホスフエート

20 部

実施例7と同様に射出成型機にて試験片を成 形した。

第3 表に実施例1~9 及び比較例4のテスト 結果を示す。

第3表 ナイロンのテスト結果

	実施例7	実施例8	実施例 9	比較例4
難燃性	V 一 I 合格	V 一 I 合格	▼一Ⅰ 合格	V-I合格
表面の状態	ブリードなし	ブリードなし	ブリートなし	ブリー ドあり
带電防止性	O	0	. 0	Δ
企型のやけ	0	0	0 .	×

ことに

難燃性 : UL — 94 のテストに雄じた。.

ととに

**雖然性:酸素指数** JISD 1201

耐候性:フェードメーター 200 時間 脱射後の 布の黄変の度合で評価した。

〇 殆んど黄変しない

△ わずかに黄変する

× 黄変~初色

である。

实施例 7

使用原料

ナイロン6の粉末

100 部

ポリ燐酸エステルIV

20 部

上記使用原料をミキサーで混合し、 270℃ 化セットされた射出成型機化で試験片を成形した。

实施例 8

難然剤としてボリ鱗酸エステル 1 20 部を使用したほか実施例 7 と同様に試験片を成形した。

実施例 9

使用原料

ナイロン 66 の紛末

100部

金型のやけ: 難燃剤が成形中に融解材脂の表面に浸出し、浸出した難燃剤が 高温の金型上で分解して焦ける 現象な「金型のやけ」という。 この様な場合、金型を洗浄する ためにしばしば作菜を停止する

○一 金型のやけなし

必要がある。

×- 金型のやけあり

である。

**実施例** 10

使用原料

 GP ポリスチレン
 100 部

 デカプロモジフエニルエーテル
 15 部

 三酸化アンチモン
 5 部

 ボリ燐酸エステルI
 5 部

上記原料をミキサーで混合し、180℃に加熱した射出成型機で試験片を成形した。

# 特開昭59-202240(8)

### **奖施例** 11

難燃剤としてポリ燐酸エステルIの代りにポリ燐酸エステル凹を 5 部使用したほかは実施例10 と同一成分、同一重量部を使用して同様に試験片を成形した。

## 比較例 5

使用原料

実施例10と間様に試験片を作成した。 テスト結果を第4 表に示した。

第4表 ポリスチレンのテスト結果

	夹施例10	<b>实施</b> 例 11	比較例 5
難燃性	Y-1合格	V一I合格	V一I合格
表面の状態	プリードなし	プリードなし	ブリード少しあり
带電防止性	Э	. 0	×
金型やけ	0	0	0

第1 図及び第1、第2、第3、第4 設に示したことく、本発明に使用のポリ鱗酸エステルは熱可塑性樹脂に難燃性を付与するばかりでなく、従来の難燃剤に比較して揮発性、耐熱性、耐酸性、移行性、帯電防止性、金型のやけ等に於てすぐれた難燃剤であることがわかる。

### 4 図面の簡単な説明

第1図は示差無天秤によるポリ燐酸エステル (I)、同側及びトリフエニルホスフェートの加熱 減量(%)と温度(で)との関係を示す図である。

- 1. ポリ燐酸エステルIの温度による加熱。 波盤曲線
- トリフェニルホスフェートの温度による加熱減量曲線
- 3 ボリ燐酸エステル॥の温度による加熱 減量曲線。

特許出願人 株式会社大八化学工業所 代理人 弁理士水田一孝()除

